

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-287448

(43)公開日 平成6年(1994)10月11日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 0 8 L 79/08  
C 0 8 K 3/34  
H 0 1 L 41/193

識別記号 L R B  
府内整理番号 9285-4 J

F I

技術表示箇所

9274-4M H 0 1 L 41/ 18 1 0 2  
9274-4M 41/ 22 C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-78234

(22)出願日 平成5年(1993)4月5日

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 岸田 真理子

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(72)発明者 中島 研治

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号

三菱油化株式会社筑波総合研究所内

(74)代理人 弁理士 石戸 元

(54)【発明の名称】 高分子複合圧電体及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 可撓性を有し、成形加工が容易で、かつ150°C程度の高温下でも長期に使用が可能な高分子複合圧電体及びそれを製造する方法を提供する。

【構成】 次の(a), (b)の成分からなり、かつエレクトレット化してなる高分子複合圧電体。

(a) ポリイミド樹脂 90~10体積%

(b) 強誘電性セラミックス微粒子、10~90体積%

(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(a)、(b)の成分からなり、かつエレクトレット化してなる高分子複合圧電体。

(a) ポリイミド樹脂 90~10体積%

(b) 強誘電性セラミックス微粒子、10~90体積%

【請求項2】 ポリイミド樹脂又はその前駆体であるポリアミック酸樹脂を溶解可能な溶媒に、ポリイミド樹脂又はポリアミック酸樹脂90~10体積%と強誘電性セラミックス10~90体積%を加えてなる溶液を、溶媒キャスト法により製膜し、ポリアミック酸を使用したときは250°C以上に加熱してポリイミド樹脂とした後、得られた膜を、溶媒が0.01~10重量%共存する状態で分極温度20~250°Cでエレクトレット化することを特徴とする高分子複合圧電体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子物質と強誘電性セラミックス微粒子からなり、エレクトロニクス分野において、例えば圧電素子等に有用な可撓性を有し高温(150°C)下でも安定な高分子複合圧電体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の圧電材料、例えば水晶、ロッセル塩、ジルコン酸チタン酸鉛等の無機圧電材料は、成形加工が困難のため、薄い圧電体または、柔軟性のある圧電体を得ることは困難であった。一方有機圧電材料(セルロース、コラーゲンなどの天然高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニルなどの合成高分子)においては柔軟性のある圧電体が得られても、圧電性に異方性があつたり圧電性が小さかつたりするなどの問題があつた。

【0003】 これらの欠点を改良したものとして強誘電性セラミックス微粒子をポリアセタール、フッ素樹脂等の高分子材料に分散混合した高分子複合圧電体が知られている。例えば特開昭50-150185、54-5598号公報に記載されたものがある。これらの高分子複合圧電体は有機圧電体に比較すれば、圧電性が大きく、圧電性の異方性がないなどの特徴を有しているが、種々の応用のため必要となる80°C以上で長期に安定に使用するには脱分極などの圧電性低下により困難であった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、可撓性を有し、成形加工が容易で、かつ150°C程度の高温下でも長期に使用が可能な高分子複合圧電体及びそれを製造する方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の第一は、次の

(a)、(b)の成分からなり、かつエレクトレット化されることにより、高温下でも安定な高分子複合圧電体についてである。

(a) ポリイミド樹脂90~10体積%

(b) 強誘電性セラミックス微粒子、10~90体積%。

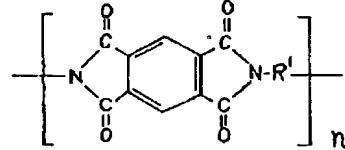
本発明の第二は、ポリイミド樹脂又はその前駆体であるポリアミック酸樹脂が可溶な溶媒に、ポリイミド樹脂又はポリアミック酸樹脂90~10体積%と強誘電性セラミックス10~90体積%を加えてなる溶液を、溶媒キャスト法により製膜した膜を、ポリアミック樹脂を使用したときは250°C以上に加熱してポリイミド樹脂として、溶媒が0.01~10重量%共存する状態で分極温度20~250°Cでエレクトレット化することを特徴とする高分子複合圧電体の製造方法である。

## 【0006】

【実施例】 ポリイミド樹脂としては、一般に次のものを使用することができる。

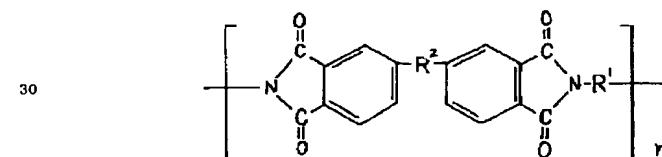
## 【化1】

## 一般式(I)



## 【化2】

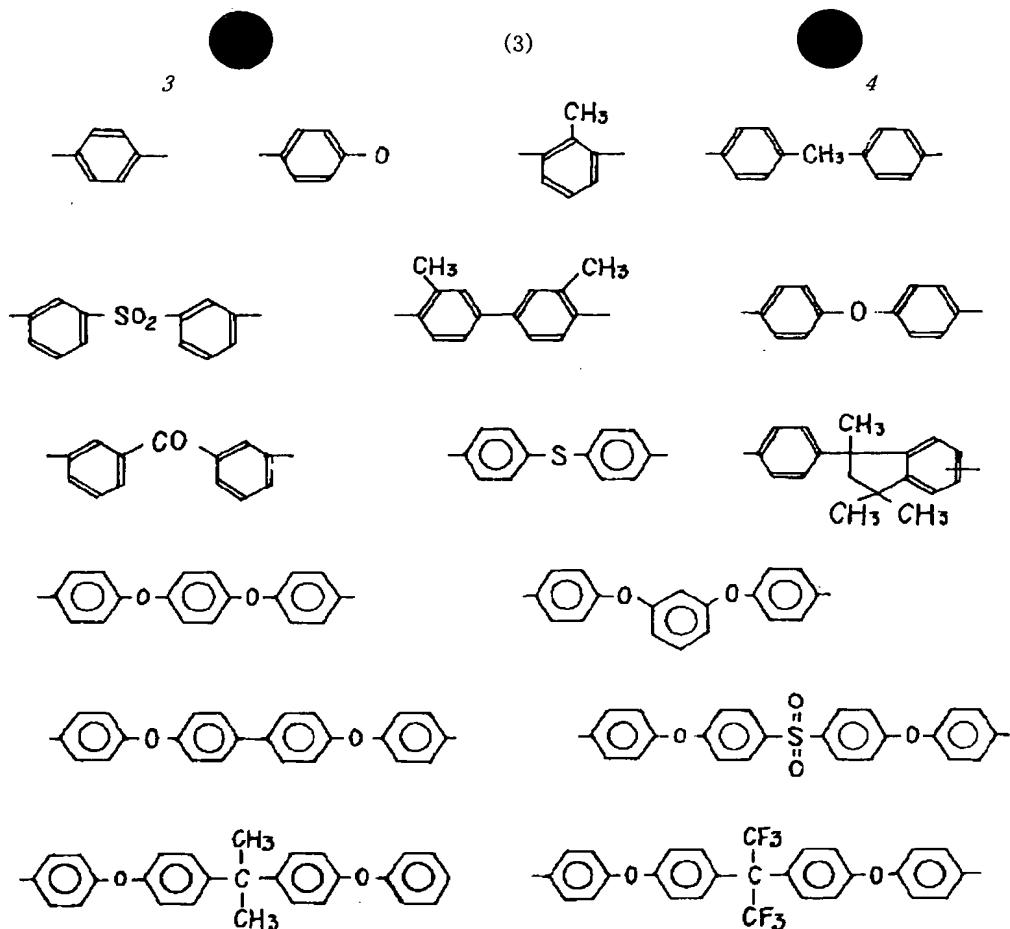
## 一般式(II)



一般式(I)における置換基R<sup>2</sup>は、一般的にはスルホン、カルボニル等一般式(I) (II)におけるR<sup>1</sup>は、例えば以下に構造を示す様な芳香族化合物を用いたジアミン誘導体基が用いられる。又、本発明を達成するためにはポリイミド樹脂として、溶媒可溶に変性した変性ポリイミド、あるいはその前駆体であるポリアミック酸の状態で溶媒可溶な一般的な縮合型ポリイミド、付加型ポリイミド又はポリアミック酸樹脂を用いる事ができる。又、ポリイミド樹脂(ポリアミック酸樹脂)の量はポリイミド樹脂と強誘電性セラミックス微粒子の合計量に対してポリイミドが10~90体積%となる量である。

## 【0007】

## 【化3】



【0008】又、強誘電性セラミックス微粒子としてはチタン酸ジルコン鉛、チタン酸鉛、チタン酸バリウム等の無機圧電体を粉碎し、熱処理を施した直径0.2~4.4 μm好ましくは1~20 μm、更に好ましくは2~5 μmの微粒子が用いられる。セラミックス微粒子の量は10~90体積%好ましくは、60~80体積%である。

【0009】特に好ましくはポリイミド樹脂と強誘電性セラミックス微粒子を組成比が約60~80/40~20体積比となる様混合する。混合はポリイミド樹脂を溶媒に溶解して溶液とし、この溶液に強誘電性セラミックス微粒子を加え、各種ミキサー、ボールミル、ミキシングロール等一般的な混合方法として知られる任意な方法が使用できる。溶媒としては、アミド、エステル、トルエン、環状エーテル類、具体的には、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジオキサン、ガンマブチルラクトン、シクロヘキサン等が用いられるが、好ましくはN-メチルピロリドンを用いる。この時ポリマー溶液の濃度は5~80%、好ましくは10~50%に調整して用いる。

【0010】成形法としては溶媒キャスト法が使用できる。この時ポリイミドと強誘電性セラミックス微粒子の比重の違いによる相分離を防ぎ、均一な成形体を得るために、溶液粘度を10~5000ポイズ、好ましくは250~2500ポイズに調整して用いる。成形温度は室温キャスト基板（ガラス、テフロン基板など）上に溶液を

流延し、例えばベカーアブリケーターを用いて50~200 μm、好ましくは80~150 μmの膜厚に調整できる。溶媒キャスト後成形体の乾燥は基板上で行ない、また例えば真空乾燥機中で任意の温度（室温~200 °C）で、放置時間を変えることにより溶媒の残存量を任意に変えることができる。上記成形体に圧電性を付与するため、成形体を所定温度に加熱した状態で、成形体の表裏から直流電界もしくは交流電界を相乗した直流電界を一定時間印加し、その後電源まで冷却させて電界を取り去ることにより熱エレクトレット化を行う。

【0011】熱エレクトレット化の温度は、成形体を完全乾燥させた場合ポリイミドのガラス転移点近傍を用いれば可能であるが、高分子の熱劣化の問題がある。しかし、0.01~1.0重量%好ましくは0.1~2重量%の溶媒存在下では、20~250 °C好ましくは20~200 °C更に好ましくは80~120 °Cの温度域で容易に熱エレクトレット化する。成形体に存在する溶媒は溶媒キャスト法で成形体を作製する時用いる溶媒そのまま残存させても良いし、成形体乾燥後成形体を溶媒に浸漬する事により再度溶媒を含浸させても良い。残存した溶媒は熱エレクトレット化後減圧乾燥することにより容易に除去できるため、体積固有抵抗などの不純物存在による劣化等は全く心配せずに、穏和な条件で熱エレクトレット化が可能となる。

【0012】また電界印加は通常成形体の表裏面に密着させた金属箔、導電性樹脂、導電性ペーストを電極とし

(4)

5

て用い、電界は一般的に  $10 \text{ kV/cm}$  から絶縁破壊を生じない程度の電界強度、好ましくは  $50 \sim 300 \text{ kV/cm}$  であり、特に限定しないが分極時間は 10 分間以上が好ましい。ポリイミドはガラス転移点が高く、非晶性高分子のためガラス転移点以下では安定な物性（誘電性、体積固有抵抗、耐熱性など）を有するため、強誘電性セラミックス微粒子との高分子複合圧電体を形成しても高温まで安定な電気特性（圧電性、誘電性、体積固有抵抗など）を保持できる。また耐薬品性、特に耐酸性が優れるため、水分の存在により固体酸となる強誘電性セラミックス（例えば、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸鉛、チタン酸バリウムなど）と共に存しても、例えばポリイミドと同程度な耐熱性を有する非晶性高分子ポリエーテルスルホンの場合成形体作製時高分子の分解が生じ膜形成ができないが、ポリイミドの場合全く安定な高分子複合体を形成する。

【0013】〔実験例〕次に本発明の実験例について説明するが、これに限定されるものではない。なお、実施例において弾性率（E）及び圧電率（d<sub>31</sub>）は  $135 \text{ Hz}$  で、誘電率は  $100 \text{ Hz}$  で測定した。また粘度はE型粘度計（（株）東京計器製）を用いて測定した。

#### 【0014】〔実験例1〕

(1) ポリイミド樹脂（リカコートSN20（新日本理科社））（比重1.33）をN-メチルピロリドン（NMP）に20重量%溶解した、リカコートSN20のNMP溶液30.35gにチタン酸ジルコン酸鉛（PZT：比重7.9）78.93gを加え、更にNMP1重量%（1.0g）を加えよく攪拌した後、ミキシングロールでよく混練混合して均一な試料溶液を作成する。ここでリカコートSN20とPZTの体積分率は30/70である。この時の試料溶液の粘度は、約1500ボイズであった。

(2) 得られた試料溶液を、脱泡後フィルムコーティング（テスターサンギョウ社製 PI-1210）を用いて、 $10 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} \times 130 \mu\text{m}$  の複合膜を作成し、 $100^\circ\text{C}$  の乾燥機中で1時間乾燥した。

(3) 得られた複合膜を、室温で圧縮プレスを用いて約  $100 \mu\text{m}$  に圧縮し脱媒によって生じた空隙相を充填した。この時の残存溶媒量は熱重量分析により約1重量%であった。

(4) 得られた複合膜を、 $100^\circ\text{C}$  に加熱したオーブン中で複合膜の表裏面に密着したスズ箔電極の間に  $1000 \text{ V}$  の直流電界（ $100 \text{ kV/cm}$ ）を1.5時間印加し、室温に冷却した後電界を取り去ることによって熱エレクトレット化した。

(5) 热エレクトレット化した複合膜を、 $160^\circ\text{C}$  2時間減圧乾燥し、脱媒した。

(6) 得られた高分子複合圧電体の性能を測定したところ、次の値を得た。

弾性率（E）  $4.5 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$

2

体積固有抵抗（R<sub>v</sub>）  $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$   
誘電率（ε） 70  
圧電率（d<sub>31</sub>）  $5 \times 10^{-13} \text{ C/N}$

#### 【0015】〔実験例2〕

(1) ポリイミド樹脂（パイヤーML（デュポン社））（比重1.42）をN-メチルピロリドン（NMP）に16.5重量%溶解した溶液36.77gにチタン酸ジルコン酸鉛（PZT：比重7.9）78.93gを加えよく攪拌した後、ミキシングロールでよく混練混合して均一な試料溶液を作成する。ここでポリアミック酸樹脂パイヤーMLとPZTの体積分率は30/70である。この時の試料溶液の粘度は、約1500ボイズであった。

(2) 得られた試料溶液を、脱泡後フィルムコーティング（テスターサンギョウ社製 PI-1210）を用いて、 $10 \text{ cm} \times 30 \text{ cm} \times 130 \mu\text{m}$  の複合膜を作成し、 $100^\circ\text{C}$  の乾燥機中で1時間乾燥した。

(3) 得られた複合膜を  $300^\circ\text{C}$  窒素フローの乾燥機中で1時間熟処理を行うことによりイミド化させ、ポリイミド樹脂（パイヤーML）とした。

(4) 得られた複合膜を、室温で圧縮プレスを用いて約  $100 \mu\text{m}$  に圧縮し脱媒によって生じた空隙相を充填した。

(5) 得られた複合膜を、 $150^\circ\text{C}$  に加熱したオーブン中で複合膜の表裏面に密着したスズ箔電極の間に  $1000 \text{ V}$  の直流電界（ $100 \text{ kV/cm}$ ）を1.5時間印加し、室温に冷却した後電界を取り去ることによって熱エレクトレット化した。

(6) 热エレクトレット化した複合膜を、 $160^\circ\text{C}$  2時間減圧乾燥した。

(7) 得られた高分子複合圧電体の性能を測定したところ、次の値を得た。

弾性率（E）  $4.5 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$   
2  
体積固有抵抗（R<sub>v</sub>）  $1 \times 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$   
誘電率（ε） 100  
圧電率（d<sub>31</sub>）  $4 \times 10^{-12} \text{ C/N}$

【0016】〔実験例3〕実験例1と同じ方法で複合圧電体を製造し、 $125^\circ\text{C}$  に加熱したオーブン中に保管し、室温で圧電率を測定した結果を図1に示す。配向分極の不安定部分が保管直後減衰した後、100時間以後安定し、4000時間経ても初期値の85%を保持していることがわかる。

【0017】〔実験例4〕実験例2と同じ方法で複合圧電体を製造し、 $125^\circ\text{C}$  に加熱したオーブン中に保管し、室温で圧電率を測定した結果を図2に示す。配向分極の不安定部分が保管直後減衰した後、100時間以後安定し、4000時間経ても初期値の85%を保持していることがわかる。

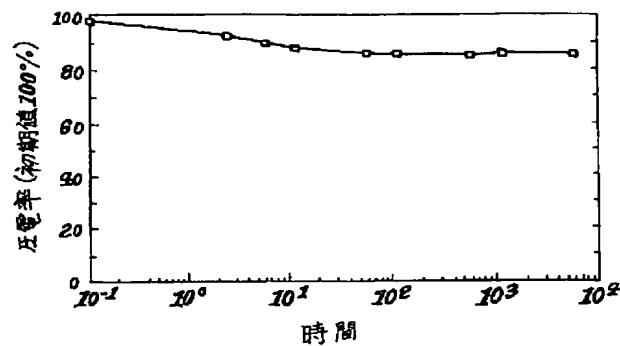
(5)

7

## 【0018】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、可撓性を有し、成形加工が容易で、かつ150°C程度の高温下でも長期に使用が可能な高分子複合圧電体を得ることができるものである。

【図1】

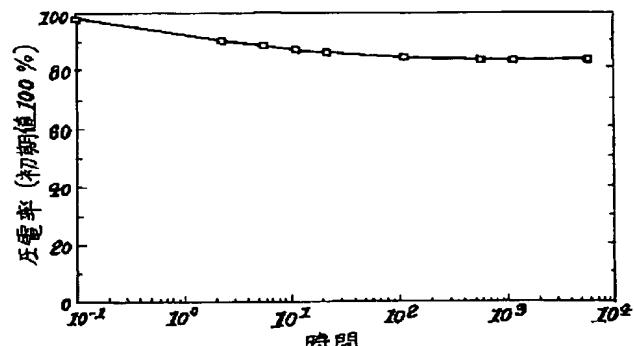


## 【図面の簡単な説明】

【図1】実験例3における複合圧電体の経時変化を表すグラフである。

【図2】実験例4における複合圧電体の経時変化を表すグラフである。

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H O 1 L 41/26